

Institut für Reaktorwerkstoffe  
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
des Landes Nordrhein-Westfalen-e.V.

# **Bestimmung von Sauerstoff in Urancarbiden nach einer neuen badfreien Trägergasmethode**

von

H. Nickel, J. Rottmann, H.J. Stöcker,  
A. Naoumidis und A. Köster-Pflugmacher

**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 432**

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 432 - RW

DOK.: Uranium Carbides - Oxygen Determination

DK.: 669.822.621:546.21:542.3

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

*Sonderdruck  
aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, 221. Band (1966) 206  
Analytiker-Tagung, 13. bis 16. April 1966 in Lindau (Bodensee)  
Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York / J. F. Bergmann, München*

---

## **Bestimmung von Sauerstoff in Urancarbiden nach einer neuen badfreien Trägergasmethode \***

H. NICKEL, J. ROTTMANN, H. J. STÖCKER, A. NAOUMIDIS  
und A. KÖSTER-PFLUGMACHER

Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich und Institut für  
Anorganische und Elektrochemie der Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen

Eingegangen am 9. März 1966

\* Die vorstehende Arbeit ist entstanden im Rahmen des THTR-Associationsvertrages zwischen Europäischer Atomgemeinschaft, Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH und Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.

*Summary.* A report is given on the determination of oxygen in uranium carbide by a new method of hot extraction in a stream of nitrogen replacing the molten bath of the vacuum fusion method. The nitrogen is not only used as a carrier gas but also as a chemical reactant, which—by the formation of stable nitrides and carbonitrides—removes the oxygen impurities present as  $\text{UO}_2$  and  $\text{U}(\text{C}, \text{O})$  in the uranium carbide. The utility of the new method has been demonstrated by the results of several series of determinations which have been obtained under comparable conditions by vacuum fusion and by the use of argon as carrier gas. The results of thermodynamic calculations on the reaction mechanism of the removal of oxygen from UC-samples by hot extraction without fusion using a stream of nitrogen carrier gas as well as vacuum could be confirmed by chemical, X-ray diffraction, and metallographical analysis of outgassed samples.

By avoiding the use of a molten-metal bath the nitrogen carrier gas method presents the following advantages over the other fusion methods: 1. The troublesome influence of graphite precipitations in the liquid metal bath on the process of dissolution and outgassing is avoided; 2. Losses of the gas by gettering on vapourised metal are avoided; 3. Both the possibility to use the graphite crucible several times and the saving of capsules and bath materials reduce the cost of series determinations.

The applicability of this method is not limited to the determination of oxygen in uranium compounds. All elements the oxides of which react with carbon in a stream of nitrogen and form stable nitrides or carbonitrides and CO may be analysed by this method.

## **1. Einleitung**

Im Zuge der Entwicklung von Leistungsreaktoren haben in den letzten Jahren hochschmelzende, keramische Kernbrennstoffe besondere Bedeutung erlangt. Unter den bekannten keramischen Uranverbindungen nimmt das  $\text{UO}_2$  eine gewisse Sonderstellung ein, da es sich als Brennstoff in wassergekühlten Energiereaktoren bereits gut bewährt. Seit geraumer Zeit gilt nun auch dem Gebiet der Carbide starkes Interesse, weil sie als Brennstoff für metall- bzw. gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren geeignet sind. Die Urancarbide sind zwar im Gegensatz zum  $\text{UO}_2$  besonders

feuchtigkeits- und teilweise auch sauerstoffempfindlich, dafür weisen sie aber u. a. eine günstigere Wärmeleitfähigkeit und Urandichte auf. Eine Zusammenstellung verschiedener physikalischer Daten einiger Uranverbindungen, wie Gitterkonstanten, Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Korrosionsverhalten sowie Beispiele über Einsatzmöglichkeiten als Brennstoff in den verschiedenen Reaktortypen sind in einer Arbeit der Verfasser [10] enthalten. Hier wurde bereits eingehend über Beobachtungen bei der Sauerstoffbestimmung in Urancarbiden berichtet, die sich bei Verwendung der konventionellen Heiextraktionsmethoden ergaben. Die Kenntnis des genauen Sauerstoffgehaltes ist bei den bekannten Urancarbiden UC,  $U_2C_3$  und  $UC_2$ , von denen sich als Kernbrennstoff das Mono- und das Dicarbid eignen, aus folgenden Gründen erforderlich: Einmal werden durch den Sauerstoffgehalt die Bildung bzw. die Stabilität der  $U_2C_3$ - bzw. der  $UC_2$ -Phase beeinflusst [1,4,5,9]; zum anderen kann bei hohen Arbeitstemperaturen im Innern eines UC-Brennelementes die als  $UO_2$  bzw. U(C, O)-Mischkristall vorliegende Sauerstoffverunreinigung mit der Carbidmatrix unter Bildung von unterstöchiometrischem  $UC_{1-x}$  und CO reagieren. Als Folge wäre eine Beschädigung des metallischen Hüllmaterials denkbar.

Die Bestimmung des Sauerstoffs in Urancarbiden erfolgte vor allem nach den konventionellen Heißextraktionsverfahren. Hierbei wurde in allen Fällen die Platinbadmethode [2,3,15,16] verwendet, wenn man die  $O_2$ -Analyse der sogenannten coated particles nach der badlosen Methode [13] nicht betrachtet. Eigene Untersuchungen [10] wurden aus kostentechnischen Gründen mit Hilfe von Fe, Co, bzw. Ni als Badmetall und Fe als Kapselmaterial durchgeführt. Zur Gasbestimmung benutzten wir sowohl die Vakuum- als auch die Inertgasheiextraktionsmethode, letztere unter Verwendung von Argon als Trägergas. Dabei ergab sich, daß von den untersuchten Badmetallen das Kobalt bei Arbeitstemperaturen von  $1900^\circ$  bzw.  $2000^\circ C$  die günstigsten Ergebnisse lieferte, unabhängig von der verwendeten Gasbestimmungsmethode. Aus den Versuchsergebnissen wurde weiterhin deutlich, daß sich bei längeren Versuchsreihen wegen der erforderlichen hohen Badtemperaturen Fehler in der Gasausbeute als Folge starker Graphitausscheidung in der Badflüssigkeit ergaben. Mit Hilfe metallographischer und autoradiographischer Untersuchungen konnten wir feststellen, daß die parallel mit der Graphitausscheidung verlaufende Viskositterhhung der Schmelze das Eintauchen der UC-Probe in die Badflüssigkeit stark erschwert oder sogar verhindert, wodurch nach dem Aufschmelzen der Kapsel das pulverförmige UC-Material durch Versprtzen der Analyse entzogen werden kann. Bei Verwendung der Trägergasmethode wird dieser Vorgang durch den steten Argonstrom nochverstrkt. Legt man eine Arbeitstemperatur von  $2000^\circ C$  zugrunde, so ist bei Verwendung der Badmethode eine weitere Fehler-

möglichkeit durch Getterwirkung von verdampftem Metall möglich, da die Badmetalle bei dieser Temperatur bereits einen Dampfdruck von 3–4 Torr aufweisen.

Nachfolgend soll über Versuchsergebnisse berichtet werden, die bei Verwendung einer badfreien Trägergasmethode erzielt wurden. Als Träger- und Reaktionsgas verwendeten wir hierbei reinsten Stickstoff.

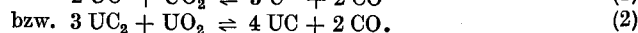
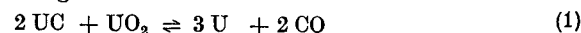
## 2. Theoretische Betrachtungen und Diskussion der Ergebnisse

### 2.1. Thermodynamische Berechnungen

Bei den konventionellen Heißeextraktionsverfahren wird bekanntlich der oxidisch gebundene Sauerstoff durch thermochemische Reaktion in einem kohlenstoffgesättigten Metallbad bei Temperaturen zwischen 1700° und 2000°C in Kohlenoxid überführt. Dieses CO wird beim Vakuumverfahren nach der Extraktion und chromatographischen Trennung von den Begleitgasen volumetrisch bestimmt, während sich bei der Argon-Trägergasmethode nach der Oxydation zu CO<sub>2</sub> eine coulometrische Analyse anschließt.

Der hier diskutierten badfreien Methode liegt dagegen die Tatsache zugrunde, daß eine Reihe von Metalloxiden mit Kohlenstoff im Stickstoffstrom unter Bildung beständiger Nitride bzw. Carbonitride und CO reagiert [7]. Das Kohlenoxid wird wie beim Argonträgergasverfahren auf coulometrischem Wege bestimmt. Der Vorteil dieser Reaktionen ist, daß sich beispielsweise Nitride, wie die der Metalle der 4., 5. und 6. Nebengruppe unter den gegebenen Bedingungen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die entsprechenden Carbide bilden. Dadurch wird bei gleichen Arbeitstemperaturen eine vollständige Reduktion der Oxide erreicht. Dieses Reaktionsverhalten gilt besonders auch für das Element Uran, wie die nachfolgenden theoretischen und experimentellen Ergebnisse beweisen.

Wie bereits betont, enthalten die Urancarbide die Sauerstoffverunreinigungen in Form von UO<sub>2</sub> bzw. U(C, O). Beim Erhitzen im Argonstrom oder unter Vakuum sind, wenn beispielsweise die Sauerstoffverunreinigung als UO<sub>2</sub> vorliegt, folgende Reaktionen denkbar.



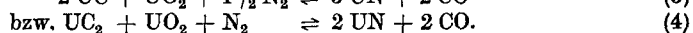
Es wird also je nach Carbidmatrix metallisches Uran bzw. UC und CO gebildet. Es ergibt sich die Frage, unter welchen Arbeitsbedingungen diese Reaktionen ablaufen und wie sauerstofffrei man auf diesem Wege Urancarbid erhalten kann, d. h. ob eine Sauerstoffbestimmung in diesem Material ohne Verwendung eines Bades überhaupt durchführbar ist. Zur Klärung der theoretischen Reaktionsbedingungen wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Dabei ergab sich die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G = f(T)$  aus den bekannten

Literaturdaten [8, 11, 12] für die entsprechenden Bildungswärmen, Entropien und Wärmekapazitäten. Aus der freien Reaktionsenthalpie wurde dann nach der Beziehung

$$\ln Kp = - \frac{\Delta G_r}{RT}$$

die Gleichgewichtskonstante der jeweiligen Reaktion ermittelt. Diese entspricht in den vorliegenden Fällen direkt dem Partialdruck  $p_{\text{CO}}$ , da bei den untersuchten heterogenen Systemen entweder nur CO als gasförmiger Partner entstand oder die Reaktionen im Stickstoffstrom unter Atmosphärendruck durchgeführt wurden. Aus dem  $p$ - $T$ -Diagramm (Abb. 1) lassen sich die theoretischen Reaktionsabläufe für die betrachteten Systeme deutlich verfolgen. Auf diese Weise erhält man natürlich nur ein angenähertes Bild vom tatsächlichen thermochemischen Geschehen, weil kinetische Probleme, wie beispielsweise der Gasdiffusionsprozeß im Urancarbid nicht berücksichtigt werden. Bei den zu untersuchenden Carbiden handelt es sich entweder um geschmolzenes oder dichtgesintertes Material, so daß eine spontane CO-Entbindung verhindert wird. Als Folge läßt sich bei den erreichbaren Ofentemperaturen keine vollständige Reduktion des  $\text{UO}_2$  unter vertretbaren Extraktionszeiten (z. B. maximal 30 min) erzielen. Das gilt vor allem bei Verwendung von Argon als Trägergas, wie die Ergebnisse in Abb. 1 beweisen. Bei den Reaktionen (1) bzw. (2) erreicht der CO-Partialdruck 1 Atm. erst bei Temperaturen von etwa  $2600^\circ$  bzw.  $2270^\circ\text{C}$ . Eine badfreie  $\text{O}_2$ -Analyse läßt sich hier bei den vorliegenden technischen Möglichkeiten (Ofentemperatur maximal  $2000^\circ$ – $2100^\circ\text{C}$ ) im Argonstrom nicht durchführen. Erfolgreicher dürfte dagegen die Heißeextraktionsmethode im Hochvakuum sein, denn nach den theoretischen Daten beträgt der CO-Partialdruck für die betrachteten Reaktionen bei einer Arbeitstemperatur von  $2000^\circ\text{C}$  etwa 0,6 Torr [bei Gl. (1)] bzw. 25 Torr [bei Gl. (2)].

Unter wesentlich günstigeren Bedingungen werden das  $\text{UO}_2$  bzw. die U(C, O)-Mischkristalle in der Carbidmatrix reduziert, wenn im Stickstoffstrom gearbeitet wird. Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen zeigen, daß der Stickstoff unter Bildung von UN bzw. U(C, N)-Mischkristallen an der Reaktion teilnimmt. Formal ergibt sich dann



Für diese Reaktionen wird bereits bei etwa  $1370^\circ\text{C}$  [bei Gl. (3)] bzw. bei  $1260^\circ\text{C}$  [bei Gl. (4)] die freie Reaktionsenthalpie Null, d. h. schon bei diesen relativ niedrigen Temperaturen erreicht der  $p_{\text{CO}}$ -Partialdruck 1 Atm. Der sich tatsächlich abspielende Reaktionsmechanismus wird nur formal durch die Gleichungen wiedergegeben, da die Reduktion von  $\text{UO}_2$  in Stufen stattfindet, vermutlich wie folgt:

Das UC reagiert mit dem Stickstoff gemäß Gl. (5a) oder (6a)

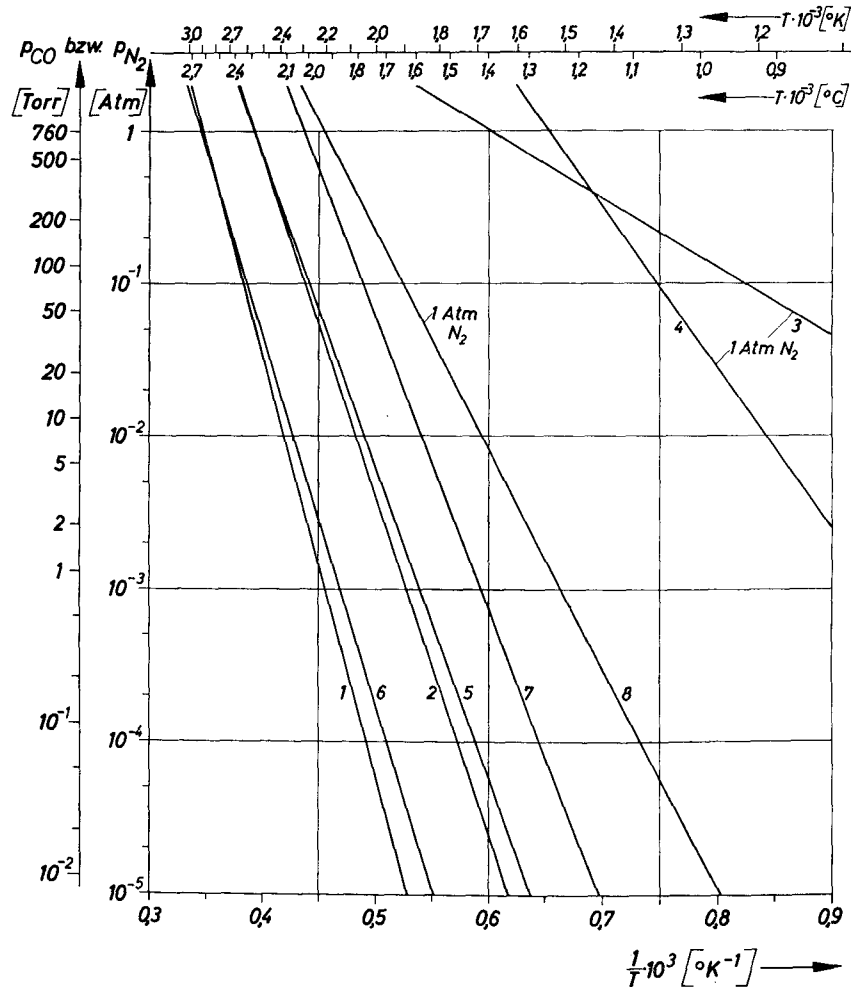
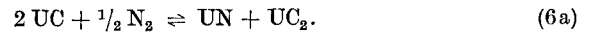
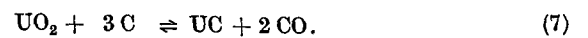


Abb. 1. Der Partialdruck  $p_{\text{CO}}$  bzw.  $p_{\text{N}_2}$  als Funktion der Temperatur. 1  $2\text{UC} + \text{UO}_2 \rightleftharpoons 3\text{U} + 2\text{CO}$ ; 2  $3\text{UC}_2 + \text{UO}_2 \rightleftharpoons 4\text{UC} + 2\text{CO}$ ; 3  $2\text{UC} + \text{UO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons 3\text{UN} + 2\text{CO}$ ; 4  $\text{UC}_2 + \text{UO}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{UN} + 2\text{CO}$ ; 5  $\text{UN} + \text{C} \rightleftharpoons \text{UC} + \frac{1}{2}\text{N}_2$ ; 6  $\text{UN} + \text{UC}_2 \rightleftharpoons 2\text{UC} + \frac{1}{2}\text{N}_2$ ; 7  $\text{UO}_2 + 3\text{C} \rightleftharpoons \text{UC} + 2\text{CO}$ ; 8  $\text{UO}_2 + 2\text{C} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{UN} + 2\text{CO}$

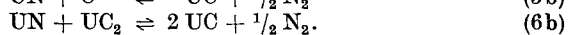
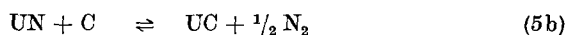
Durch den feinverteilten Kohlenstoff bzw. das Urancarbid wird das  $\text{UO}_2$  dann entsprechend Reaktion (2) oder (7) reduziert.



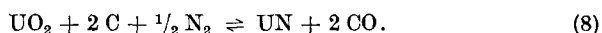


Das UC seinerseits greift wie in Gl. (5a) und (6a) ausgeführt ist, wieder in den Reaktionsprozeß ein, bis die gesamte Sauerstoffverunreinigung aus der Matrix entfernt ist. Wie erwähnt, genügen hierbei theoretisch bereits Temperaturen von etwa 1300°–1400°C. Tatsächlich werden bei diesen Bedingungen infolge der ungenügenden Gasdiffusionsgeschwindigkeit selbst bei sehr langen Extraktionszeiten keine zufriedenstellenden Sauerstoffergebnisse erzielt, obwohl durch das vermutlich intermediär gebildete  $U_2N_3$  und dessen Zersetzung das Material poröser wird, wodurch der Reduktionsprozeß begünstigt werden sollte.

Aus den  $p$ - $T$ -Kurven ist weiterhin ersichtlich, daß mit zunehmender Temperatur das UN instabiler wird. Der Zersetzungsdruck  $p_{N_2}$  erreicht in den Reaktionen (5b) und (6b) bei etwa 2270° bzw. 2630°C 1 Atm. Die Arbeitstemperatur muß also so gewählt werden, daß einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsgase genügend groß ist, andererseits aber ein hoher  $N_2$ -Zersetzungsdruck bei UN vermieden wird.



Der Vollständigkeit halber sei noch die Gl. (8) genannt, die für das vorliegende Analysenproblem aus folgendem Grunde von Bedeutung ist: Uranmononitrid wird seit einiger Zeit als potentieller Hochtemperatur-Kernbrennstoff diskutiert. In diesem Zusammenhang ist die Herstellung nach folgendem Reaktionsschema von besonderem Interesse [6,14].



Dieser einfache Bildungsmechanismus von UN wird allerdings dadurch kompliziert, daß sowohl das UC als auch das hypothetische UO eine gewisse Löslichkeit in UN zeigen. Die Reaktion (8) führt also nicht direkt zum reinen Mononitrid, sondern zu einem Mischkristall  $UN_{1-x-y}C_xO_y$ , dessen Zusammensetzung von der Temperatur sowie den Partialdrücken von Stickstoff und CO abhängt. In früheren Untersuchungen [6,14] wurde mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen die Frage nach der möglichen Reinheit von UN diskutiert, das nach Gl. (8) unter definierten Arbeitsbedingungen hergestellt wird. Abb.2 zeigt als Beispiel das Ergebnis dieser Berechnungen für eine Arbeitstemperatur von 2000°K (1723°C), sowie für die Verwendung eines Überschusses an Kohlenstoff gegenüber Sauerstoff im Mischkristall  $UN_{1-x-y}C_xO_y$ , wobei hier  $x = y + 0,4$  angenommen wurde. Wie betont, bestimmen unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen nur die jeweiligen Partialdrücke von  $N_2$  und CO die Reinheit des Mischkristalls. Unsere Versuche wurden stets im Stickstoffstrom von 1 Atm. durchgeführt. Das bedeutet, daß in unserem Fall die Sauerstoffspuren im Stickstoff, die bei der Reaktion mit dem Carbid zur Bildung von CO führen, den Restsauerstoffgehalt im Mischkristall vorgeben. Die experimentell bestimmte Sauerstoff-Verunreinigung des

verwendeten Stickstoffs entsprach bei 1900°C einem CO-Partialdruck von  $p_{\text{CO}} = 5,5 \cdot 10^{-6}$  Atm. Zeichnet man den  $\log p_{\text{CO}}$ -Wert sowie den  $\text{N}_2$ -Partialdruck von 1 Atm. als  $\log p_{\text{N}_2}$  in Abb. 2 ein (gestrichelte Linien), ergibt der Schnittpunkt der beiden Linien die entsprechende Zusammensetzung des Systems an. Unter den gegebenen Bedingungen liegt in

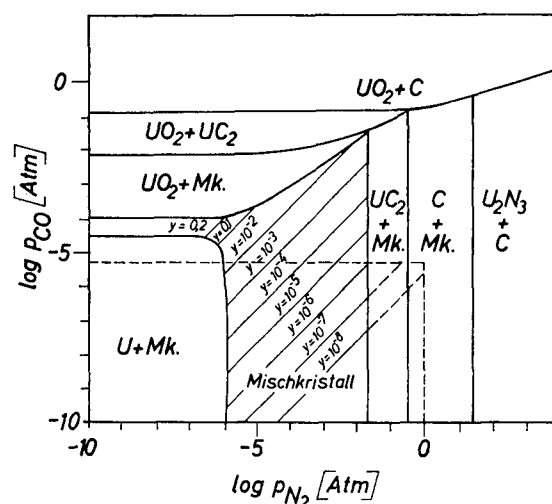


Abb. 2. Sauerstoffgehalt in  $\text{UN}_{1-x-y}\text{C}_x\text{O}_y$  ( $x = y + 0,4$ ;  $T = 2000^\circ\text{K}$ ) Mk. = Mischkristall (nach IMOTO u. STÖCKER [6])

diesem Zweiphasengebiet neben dem  $\text{UN}_{1-x-y}\text{C}_x\text{O}_y$  noch freier Kohlenstoff vor. Geht man — wie bei den vorliegenden Untersuchungen — vom UC aus, wird neben dem Mischkristall das  $\text{UC}_2$  als zweite Phase beobachtet. Wie man weiterhin aus der Abb. 2 ersieht, enthält der Mischkristall dann nur noch einen extrem niedrigen Sauerstoffgehalt ( $y < 10^{-7}$ , entsprechend  $< 5 \cdot 10^{-4}$  ppm  $\text{O}_2$ ). Da unsere Versuche bei Temperaturen zwischen 1900° und 2000°C stattfanden, sollten noch günstigere Ergebnisse erzielt werden. Das bedeutet, daß sich diese Methode sehr gut zur Bestimmung von Sauerstoffverunreinigungen in Urancarbiden eignen sollte.

## 2.2. Experimentelle Untersuchungen

**2.2.1. Versuchsbedingungen.** Als Untersuchungsmaterial verwenden wir sowohl geschmolzenes Urancarbid (mit niedrigem Sauerstoffgehalt) als auch sogenannte vorreagierte UC-Pellets [beim Erhitzen gemäß Gl. (7) erhalten], die noch nicht umgesetztes  $\text{UO}_2$  enthalten. Für die Versuche stand die bereits für frühere Arbeiten [10] verwendete Apparatur der Fa. Ströhlein zur Verfügung, mit der nach beiden Heißextraktionsmethoden, also sowohl unter Vakuum als auch im Trägergasstrom gearbeitet werden konnte. Zum Vergleich wurde neben der Analyse im Stickstoffstrom der Sauerstoffgehalt in den Urancarbiden nach den konventio-

nellen Badmethoden bestimmt. Als Badmetall verwendeten wir Kobalt. Die Extraktionstemperatur betrug jeweils 2000°C.

Um den Einfluß der Korngröße des Analysenmaterials auf das Ergebnis bei der Sauerstoffanalyse nach den verschiedenen Verfahren auszuschließen, wurde das zu untersuchende vorreagierte Urancarbid entweder in einer Glovebox unter Reinstargon oder unter Xylol im Achatmörser pulverisiert und gesiebt. Während der Sauerstoff in der UC-Matrix dieser Pellets sehr inhomogen verteilt war, konnte durch den 30 min-Pulverisierungsprozeß ein sehr homogenes Material erhalten werden. Für die Analyse verwendeten wir Pulver mit einer Korngröße  $< 50 \mu$ , das entweder in verschließbare Stahlkapseln gefüllt oder — für die Untersuchung nach der  $N_2$ -Methode — zu zylindrischen Probekörpern verpreßt wurde (Preßdruck:  $6 \text{ t/cm}^2$ ).

Wie eingangs betont, traten bei der bisherigen Arbeitsweise nach der Argon-Trägergasmethode Materialverluste durch Versprätzen auf. Fehler dieser Art lassen sich weitgehend dadurch vermeiden, wenn der Einwurf der UC-enthaltenden Fe-Kapseln in das Bad bei nur etwa 1400°C erfolgt. Dadurch wird erreicht, daß bei geringfügiger Temperaturerhöhung die Kapsel nur aufschmilzt, wodurch das Pulver langsam gelöst wird, bis bei Erreichen der Reaktionstemperatur die Gasentbindung einsetzt.

Die Preßlinge bzw. die geschmolzenen UC-Stückchen wurden zur Analyse im Stickstoffstrom mit Hilfe eines Eisenstückchens und eines Magneten in den Graphittiegel eingebracht, analog zur Arbeitsweise nach den konventionellen Verfahren. Materialverluste durch Versprühen glühender Partikelchen wurden nicht beobachtet. Wie eine starke CO-Entwicklung zeigte, setzte die  $UO_2$ - bzw.  $U(C,O)$ -Reduktion unmittelbar nach dem Einwurf der Proben ein.

Bei der Argonträgergasmethode wurde das Spülgas durch Bohrungen an der oberen Tiegelkante auf die Schmelze geleitet. Verwendet man die gleiche Tiegelform bei der badfreien Stickstoffmethode, ist wegen des ungünstigen Spüleffektes mit Extraktionszeiten bis zu 40 min zu rechnen, da sich jetzt der Probekörper direkt auf dem Tiegelboden befindet. Wie in Abb.3 ersichtlich, wurden deshalb die Graphittiegel an der unteren Seite angebohrt (12 Bohrungen von je  $1 \text{ mm } \varnothing$ ) und mit einem Graphitrost versehen. Das Analysengut wurde danach allseitig vom  $N_2$ -Strom umspült, so daß die Gesamtanalysenzeiten auf 10 min reduziert werden konnten.

**2.2.2. Ergebnisse der Sauerstoffbestimmung in Urancarbiden durch Heißextraktion.** Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der neuen badfreien  $N_2$ -Trägergasmethode analysierten wir verschiedenes Urancarbidmaterial jeweils mit Hilfe der drei Heißextraktionsverfahren (im Vakuum, im Argon- und im Stickstoffstrom). In Tab.1 sind für eine Reihe von Analysenserien die aus je 10 Einzelmessungen erhaltenen Mittelwerte der Sauerstoffgehalte in ppm, die jeweilige relative Standardabweichung in Prozent sowie die Gesamtentgasungszeit in Minuten zusammengefaßt.

Bei den beiden Badmethoden wurde beim Analysieren pulverförmigen Materials das Probegut mit Hilfe von Fe-Kapseln in die Metallschmelze

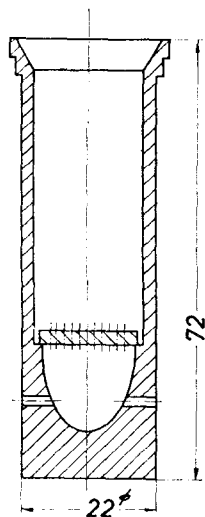


Abb.3. Veränderte Form des Graphittiegels

Tabelle 1. *Heißextraktionsverfahren*

	Vakuum	Argon-Trägergas	Stickstoff-Trägergas	Bemerkungen
Arbeitstemperatur [°C]	2000	2000	2000	
Metallbad	Co-Bad	Co-Bad	ohne Bad	
Arbeitsgas	Vakuum: $< 10^{-5}$ Torr	Ar: 1 Atm.	N <sub>2</sub> : 1 Atm.	
<i>Analysenserie 1</i>				
Analysenmaterial 1	—	Pulver (Fe-Kapsel) (gepreßt)	Pulver (gepreßt)	Vorreagiertes UC in Pulverform ( $\varnothing < 50 \mu$ ); unter Reinstargon gemörsert
O <sub>2</sub> -Mittelwert: $\bar{x}^*$ [ppm]	—	4311      4169	4377	
$\sigma$ rel. [%]	—	$\pm 2,9$ $\pm 4,4$	$\pm 3,0$	
Entgasungsdauer [min]	—	$\sim 20$ $\sim 20$	$\sim 10$	
<i>Analysenserie 2</i>				
Analysenmaterial 2	Pulver (Fe-Kapsel)	Pulver (Fe-Kapsel)	Pulver (gepreßt)	Vorreagiertes UC in Pulverform ( $\varnothing < 50 \mu$ ); unter Xylol gemörsert
O <sub>2</sub> -Mittelwert: $\bar{x}^*$ [ppm]	4766	4672	4716	
$\sigma$ rel. [%]	$\pm 0,7$	$\pm 1,3$	$\pm 2,3$	
Entgasungsdauer [min]	$< 20$	$\sim 15$	$\sim 10$	
<i>Analysenserie 3</i>				
Analysenmaterial 3	kompaktes Stückchen	kompaktes Stückchen	kompaktes Stückchen	Geschmolzenes UC in zylindrischer Form ( $\varnothing 4 \times 5$ mm); unter Petroleum mit Ultra- schall gebohrt
O <sub>2</sub> -Mittelwert: $\bar{x}^*$ [ppm]	88	72	84	
$\sigma$ rel. [%]	$\pm 23,0$	$\pm 12,5$	$\pm 18,4$	
Entgasungsdauer [min]	$\sim 10$	$\sim 15$	$\sim 5$	
<i>Analysenserie 4</i>				
Analysenmaterial 4	—	Bröckchen (Fe-Kapsel)	Bröckchen	Vorreagiertes UC in Bröckchenform ( $\varnothing 1,5$ bis 2 mm); unter Reinst- argon zerkleinert
O <sub>2</sub> -Mittelwert: $\bar{x}^*$ [ppm]	—	2803	2947	
$\sigma$ rel. [%]	—	$\pm 6,2$	$\pm 5,3$	
Entgasungsdauer [min]	—	$\sim 15$	bis zu 35 (alte Tiegelform)	

 $\bar{x}^*$  aus 10 Meßwerten.

eingebraucht, während beim  $N_2$ -Verfahren das UC-Pulver in Form gepreßter Proben Verwendung fand. Wie die nach der Argon-Trägergasmethode erhaltenen Ergebnisse der Serie 1 beweisen, war diese Vorsichtsmaßnahme erforderlich. Der Mittelwert bei den gepreßten Proben liegt z.B. deutlich niedriger, die relative Standardabweichung höher als die vergleichbaren Daten für die gekapselten Pulverproben. Die Sauerstoffausbeute dieser Versuchsreihe zeigte beim Analysieren der Urancarbidpreßlinge mit zunehmender Arbeitsdauer einen Anstieg der Graphitausscheidung, was geringere Sauerstoffausbeuten und längere Extraktionszeiten zur Folge hatte. Die Viscositätssteigerung des Metallbades als Folge der Graphitübersättigung verhindert sowohl ein Eintauchen dieser Probekörper als auch ein schnelles Auflösen. Wird dagegen das Pulver gekapselt in das Co-Bad eingeführt, so wirkt das in Form der Kapseln zugeführte Eisen der Viscositätszunahme entgegen [10].

Ein Vergleich der nach der Argonmethode aus gekapselten Proben extrahierten Sauerstoffgehalte mit den Ergebnissen des Stickstoffverfahrens zeigt, daß die nach beiden Analysemethoden ermittelten Daten innerhalb der Streubreite übereinstimmen. Der Mittelwert liegt beim Inertgasverfahren allerdings um etwa 1,5% unter dem vergleichbaren Ergebnis für die  $N_2$ -Methode. Diese Tendenz findet sich auch bei den  $\alpha$ -Werten der Analysenserien 2–4. Innerhalb der Streubreiten stimmen die nach den drei Verfahren bestimmten Sauerstoffgehalte auch hier überein. Es fällt aber auf, daß die  $O_2$ -Ausbeute von der Vakuumheißextraktion über die  $N_2$ -Methode zum Inertgasverfahren hin geringfügig abnimmt. Dies zeigt sich insbesondere bei den niedrigen Sauerstoffgehalten des geschmolzenen UC (Serie 3).

In dieser Serie wurde auch bei der Badmethode das geschmolzene UC in Form zylinderförmiger Probekörper direkt — also ohne Fe-Kapsel — analysiert. Die UC-Proben tauchten hier auf Grund ihres spezifischen Gewichtes, selbst bei hochviscosen Co-Bädern, in die Schmelze ein. So waren im Gegensatz zur Analyse pulverförmigen Materials trotz zunehmender Graphitausscheidung die extrahierten Sauerstoffgehalte innerhalb einer Serie gleich. Dieses Ergebnis war unabhängig davon, ob im Vakuum oder im Argonstrom gearbeitet wurde. Obwohl bei Arbeiten im Argonstrom die relative Standardabweichung der analysierten Proben in Serie 3 mit  $\pm 12,5\%$  wesentlich günstiger ist als beim Vakuumverfahren mit  $\sigma_{rel} = \pm 23\%$ , liegt im vorliegenden Fall der mittlere  $O_2$ -Gehalt nach der Heißextraktion im Vakuum etwa um 18% über dem vergleichbaren Ergebnis der Argonträgergasmethode. Beim Arbeiten im Argonstrom scheint also selbst bei einer Arbeitstemperatur von 2000°C eine vollständige Entgasung während kurzer Extraktionszeiten nicht möglich zu sein, obwohl der unter den vorliegenden Bedingungen errechnete Partialdruck  $p_{CO}$  eine schnelle und vollständige  $O_2$ -Bestimmung gewährleisten sollte [10].

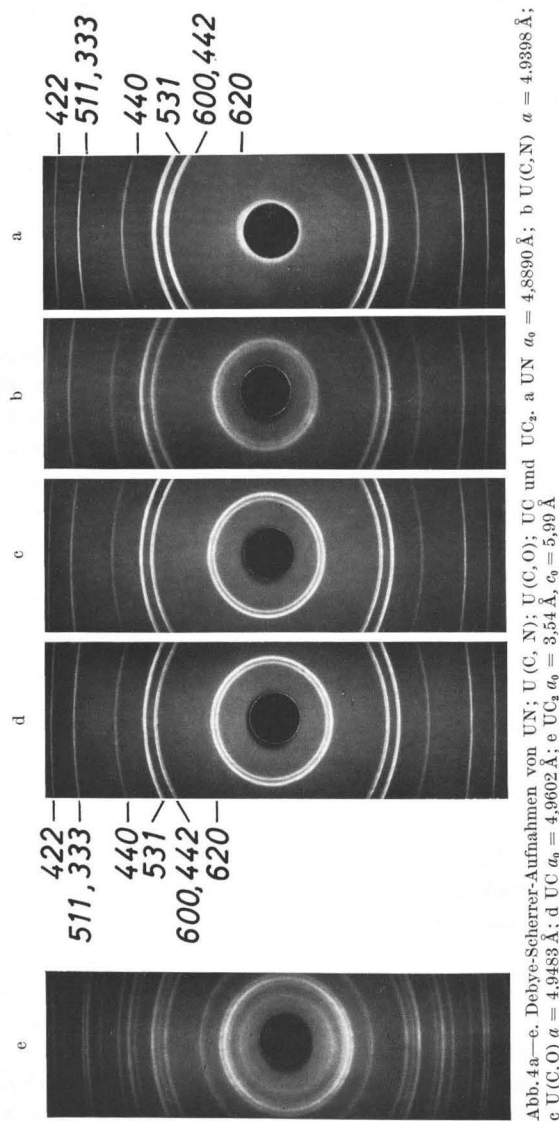
Für die  $O_2$ -Bestimmung in Fe-gekapseltem pulverförmigem Material trifft dieser hohe Minderbefund bei der Argonmethode nicht zu, wie die Ergebnisse der Serie 2 beweisen. Auf Grund der oben beschriebenen Arbeitsweise wird das UC-Pulver bereits in Oberflächennähe durch die sich stets neu bildende Fe-Co-C Schmelze ziemlich gut gelöst und abgebaut, so daß selbst bei CO-Partialdrucken von  $< 1$  Atm. durch das strömende Argon eine vollständige  $O_2$ -Analyse gewährleistet wird. Der Minderbefund von etwa 2% ist vermutlich auf die genannten Sprühverluste zurückzuführen. Dafür spricht das Ergebnis der Serie 4. Obwohl die hier untersuchten UC-Bröckchen ( $\varnothing \sim 1,5-2$  mm) in Fe-Kapseln in das CO-Bad eingebracht wurden, liegen die nach dem Argonverfahren extrahierten Sauerstoffwerte im Mittel um etwa 5% unter den Gehalten, die im  $N_2$ -Strom erhalten wurden. Hier sinken vermutlich nach dem Aufschmelzen der Kapseln die noch nicht reagierten UC-Körner in die Badflüssigkeit unter, so daß eine schnelle und vollständige CO-Abgabe auch in diesem Fall unterbunden wird.

Es soll nun auf die badfreie Stickstoffmethode näher eingegangen werden. Wir wiesen schon darauf hin, daß die nach diesem Verfahren ermittelten  $O_2$ -Werte gut mit den unter Vakuum extrahierten Gehalten übereinstimmen, die wir auf Grund unserer bisherigen Untersuchungsergebnisse als Standardwerte betrachten dürfen. Die relative Standardabweichung ist für die Pulverproben mit  $\pm 2,3\%$  beim badfreien Arbeiten deutlich ungünstiger als der vergleichbare Wert von  $\pm 0,7\%$  für das Arbeiten im Vakuum, während sich bei der Analyse kompakter UC-Stückchen diese Relation umkehrte. Der Grund ist, daß bei der Serie 2 in Ermangelung eines geeigneten Preßgesenkes nur große Probekörper hergestellt werden konnten, die vor der Analyse in Stücke zerbrochen werden mußten. Beim Einführen dieser Bruchstücke in die Extraktionsapparatur ließen sich geringfügige Pulververluste nicht immer vermeiden. Auffallend ist die kurze Analysenzeit, d.h. die schnelle Reduktion der U(C, O) bzw.  $UO_2$ -Verunreinigungen in Urancarbid bei einer Arbeitstemperatur von  $2000^\circ C$ . Wie durch die thermodynamischen Berechnungen gezeigt wurde, ist diese Reaktionsfreudigkeit auf die besondere Stabilität der Urannitride bzw. Carbonitride unter den gegebenen Arbeitsbedingungen zurückzuführen. Auf Grund der theoretischen Abschätzung erreicht der CO-Partialdruck bei diesen Reaktionen bereits unterhalb  $1400^\circ C$  1 Atm. Die  $N_2$ -Diffusionsgeschwindigkeit in der UC-Matrix ist dann allerdings für eine schnelle Sauerstoffanalyse zu gering. Wie die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit Ofentemperaturen von  $1800^\circ$ ,  $1900^\circ$ ,  $2000^\circ$  und  $2100^\circ C$  zeigten, reichte eine Temperatur von  $1800^\circ C$  noch nicht aus, um einen vollständigen Sauerstoffabbau während einer Analysendauer von  $< 20$  min zu erreichen. Wir entschieden uns auch bei der badfreien  $N_2$ -Methode für eine Arbeitstemperatur von  $2000^\circ C$ .

*2.2.3. Der Reaktionsmechanismus im badfreien Graphittiegel.* Nachdem die Brauchbarkeit der Sauerstoffbestimmungsmethode im Stickstoffstrom erwiesen war, untersuchten wir den thermochemischen Reaktionsmechanismus des Verfahrens. Zu diesem Zwecke wurde das Analysenmaterial nach verschiedenen Entgasungszeiten dem Tiegel entnommen. Durch chemische Analyse bestimmten wir den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt und durch Röntgenbeugung sowie metallographische Untersuchungen die Phasenzusammensetzung der reagierten Proben. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Abb. 4 und 5 und Tab. 2 enthalten. Auf Grund der theoretischen Überlegung sollten nach Gl. (5a) und (6a) die Reaktionen von UC mit Stickstoff zum thermodynamisch stabilen UN und zum freien Kohlenstoff bzw.  $UC_2$  als zweite Phase führen. Wie sich jedoch aus dem in Abb. 4b dargestellten Röntgendiagramm und dem in Abb. 5a enthaltenen Schliffbild eines Probekörpers, dessen gesamte Extraktionszeit 30 min betrug, ergibt, liegt nach der Reaktion im Graphittiegel kein UN sondern ein U(C, N)-Mischkristall neben der  $UC_2$ -Phase vor. Zum Vergleich zeigen Abb. 4a, c–e die Debye-Scherrer-Aufnahmen von UN, U(C, O), UC,  $UC_2$  und Abb. 5b und c die Schliffbilder der reinen UC- bzw.  $UC_2$ -Phasen. Geringe Mengen an freiem Kohlenstoff wurden bei der Analyse vorreagierter Proben neben der U(C, N)-Matrix festgestellt, wenn die Extraktion in einem mit Tantalblech ausgekleideten Tiegel stattfand (Tab. 2, Proben Nr. 1a und b). Nach den Analysenwerten weist der gebildete Mischkristall eine Stabilitätsbreite auf. Die mittlere Zusammensetzung entspricht etwa  $UC_{0,8}N_{0,2}$ . Wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, entsteht dieser Mischkristalltypus weitgehend unabhängig von der Reaktionszeit, der Temperatur und dem  $N_2$ -Partialdruck; das deutet daraufhin, daß diese U(C, N)-Phase thermodynamisch stabiler ist als die reinen Komponenten. Wurde anstelle von UC das  $UC_2$  auf seinen O<sub>2</sub>-Gehalt analysiert, konnten neben der  $UC_2$ -Phase, der U(C, N)-Mischkristall und freier Kohlenstoff identifiziert werden (Tab. 2, Proben Nr. 3a und b).

Die thermodynamischen Berechnungen anhand der in Gl. (1) und (2) aufgeführten Reaktionen (Abb. 1) zeigen, daß bei einer Arbeitstemperatur von 2000°C CO-Partialdrucke von 0,6 bzw. 25 Torr zu erwarten sind. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß man unter diesen Bedingungen auch beim Arbeiten im Hochvakuum ohne Badflüssigkeit eine einwandfreie O<sub>2</sub>-Analyse erwarten sollte. Bevor die entsprechenden Analysenserien durchgeführt wurden, untersuchten wir auch hier experimentell den Reaktionsmechanismus. Das Ergebnis ist gleichfalls in Tab. 2 enthalten. Nach Gl. (1) und (2) sollte je nach Ausgangssubstanz neben der Matrix metallisches Uran bzw. UC als zweite Phase im entgasten Analysengut vorliegen. Wie sich aus Tab. 2 (Proben Nr. 2a und b; 4a und b) und den Schliffbildern in Abb. 6a und b ergibt, ist nur mit den theo-

retisch geforderten Reaktionsprodukten zu rechnen, wenn die Entgasung ebenfalls in einem mit Tantalblech ausgekleideten Tiegel stattfindet.



Wird dagegen, wie üblich, im widerstandsbeheizten Graphittiegel gearbeitet, bestehen die 30 min lang entgasten Probekörper aus einem UC mit beachtlichen UC<sub>2</sub>-Anteilen. In der Außenzone der Preßlinge überwiegt sogar die UC<sub>2</sub>-Phase (Abb. 6a). Das bedeutet, daß unter den



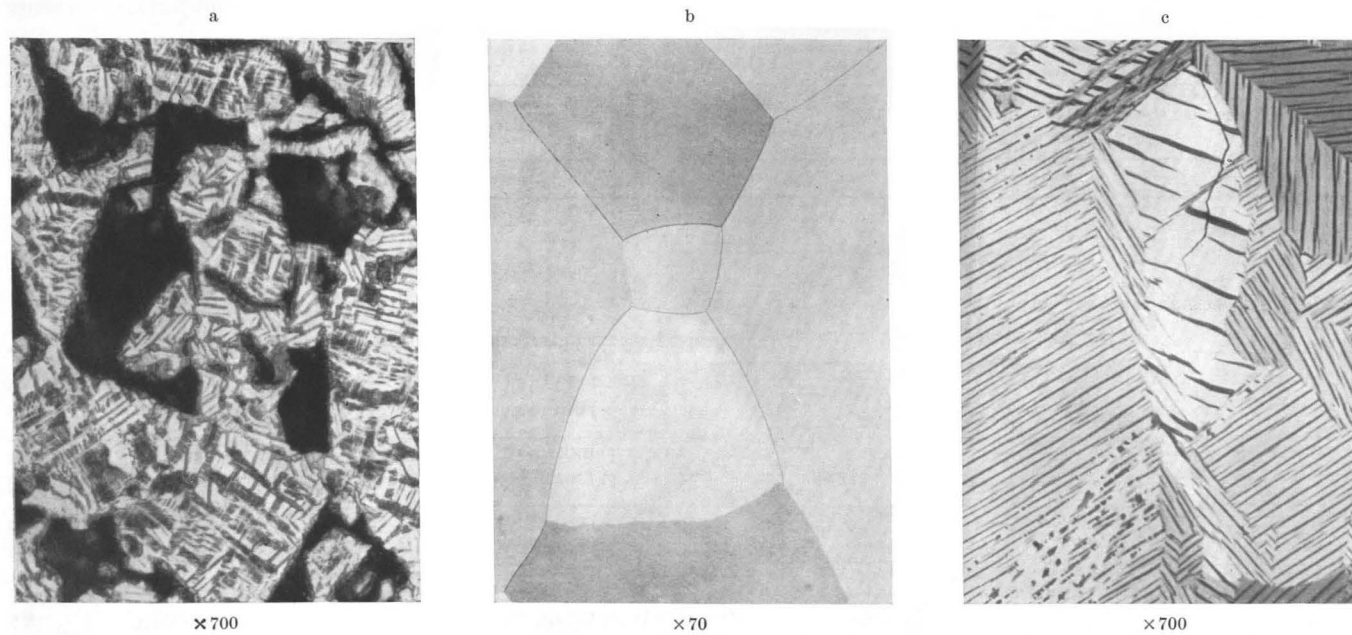


Abb. 5a—c. Schliffbild einer Urancarbidprobe nach der  $O_2$ -Bestimmung im  $N_2$ -Strom bei  $2000^\circ C$  (30 min) im Vergleich zu den reinen Phasen von UC und  $UC_2$ . a U(C,N) und  $UC_2$  (geätzt mit  $CH_3COOH$ ,  $HNO_3$ ,  $HF$ ,  $H_2O$ ); U(C,N) grau,  $UC_2$  weiß, Poren dunkel; b UC; c  $UC_2$  (b u. c geätzt mit  $CH_3COOH$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O$ )

Tabelle 2. Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen und metallographischen Phasenuntersuchungen an Urancarbidproben nach der Sauerstoffextraktion bei 2000°C in einem mit Tantalblech ausgekleideten Graphittiegel

Proben-Nr.	Probenart	Arbeitsbedingungen	Reaktionszeit [Std]	U (C, N)	UC	UC <sub>2</sub>	C*	U*
1 a	Vorreagiertes UC	N <sub>2</sub> -Strom (1 Atm.)	0,5	+			+	
1 b	Vorreagiertes UC	N <sub>2</sub> -Strom (1 Atm.)	4	+			+	
2 a	Vorreagiertes UC	Vakuum (< 10 <sup>-5</sup> Torr)	0,5		+			+
2 b	Vorreagiertes UC	Vakuum (< 10 <sup>-5</sup> Torr)	4		+			+
3 a	UC <sub>2</sub> mit ca. 2 Gew.-% O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Strom (1 Atm.)	0,5	+		+	+	
3 b	UC <sub>2</sub> mit ca. 2 Gew.-% O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Strom (1 Atm.)	4	+		+	+	
4 a	UC <sub>2</sub> mit ca. 2 Gew.-% O <sub>2</sub>	Vakuum (< 10 <sup>-5</sup> Torr)	0,5		+	+		
4 b	UC <sub>2</sub> mit ca. 2 Gew.-% O <sub>2</sub>	Vakuum (< 10 <sup>-5</sup> Torr)	4		+	+		

\* C (freier Kohlenstoff) und U wurden nur metallographisch festgestellt.

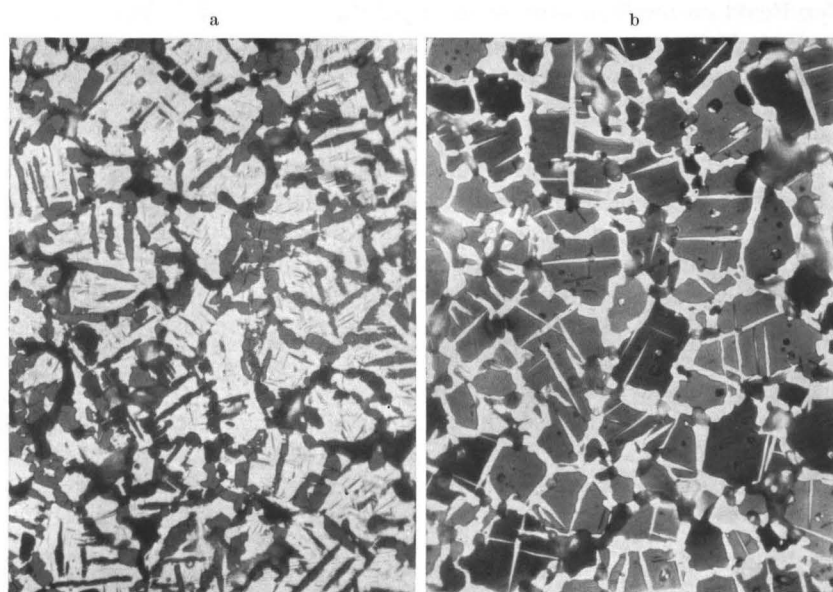
Tabelle 3. Heißextraktion

	Vakuum	Stickstoff-Trägergas	Bemerkungen
Arbeitsbedingungen	2000°C < 10 <sup>-5</sup> Torr, badfrei	2000°C 1 Atm. N <sub>2</sub> , badfrei	
$\bar{x}^*$ [ppm]	4002	3986	Vorreagiertes UC unter Reinstargon gemörsert und gepreßt
$\sigma$ rel. [%]	± 4,1	± 2,9	
Entgasungsdauer [min]	~ 40	~ 15	

$\bar{x}^*$  aus 10 Meßwerten.

vorliegenden Bedingungen eine starke Kohlenstoff-Diffusion zu beobachten ist, die sich günstig auf den  $\text{UO}_2$ - bzw.  $\text{U(C, O)}$ -Abbau auswirken sollte.

Der nächste Schritt war, daß zum Vergleich eine Reihe von gepreßten UC-Pulverproben nach der badfreien Methode sowohl im Stickstoffstrom als auch im Vakuum untersucht wurden. Wie die Ergebnisse in Tab.3



× 500

Abb. 6a und b.  $\text{UC}_2$ -Bildung bei der  $\text{O}_2$ -Bestimmung durch Vakuumheißextraktion im Graphittiegel ( $2000^\circ\text{C}$ , 30 min). a Kontaktzone mit Graphittiegel; b Probenmitte (geätzt mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); UC grau,  $\text{UC}_2$  weiß

zeigen, stimmen die nach den beiden Verfahren extrahierten  $\text{O}_2$ -Mittelwerte aus je 10 Einzelmessungen sehr gut überein. Die günstigere relative Standardabweichung und vor allem die kürzere Arbeitszeit bei der Stickstoffmethode bieten einen wesentlichen Vorteil gegenüber der Arbeitsweise im Vakuum. Aus den gesamten Beobachtungen ergibt sich, daß die theoretischen Voraussagen durch die Experimente weitgehend bestätigt wurden.

### Zusammenfassung

Es wird über die Sauerstoffbestimmung in Urancarbiden berichtet, die nach einer neuen, badfreien Heißextraktionsmethode im Stickstoffstrom durchgeführt wurde. Der Stickstoff spielt hierbei nicht nur als Trägergas eine Rolle, sondern ermöglicht als Reaktionspartner durch Bildung stabiler Nitride bzw. Carbonitride einen schnellen und vollständigen Abbau der als  $\text{UO}_2$  bzw.  $\text{U(C, O)}$  in den Urancarbiden vorliegenden Sauer-

stoffverunreinigungen. Die Brauchbarkeit der neuen Methode wurde experimentell durch die Ergebnisse mehrerer Analysenserien bestätigt, die unter vergleichbaren Bedingungen mit Hilfe des Vakuumheißextraktionsverfahrens und der Argon-Trägergasmethode gewonnen wurden. Die aus thermodynamischen Berechnungen erhaltene Aussage über den Reaktionsmechanismus bei der  $O_2$ -Entgasung von UC-Proben durch badfreie Heißextraktion sowohl im Stickstoffstrom als auch im Vakuum konnte experimentell durch chemische, röntgendiffraktometrische und metallographische Untersuchungen an entgasten Proben bestätigt werden.

Da man bei der  $N_2$ -Trägergasmethode ohne Badmetall arbeitet, bieten sich gegenüber den anderen Heißextraktionsverfahren folgende Vorteile: 1. Der störende Einfluß der Graphitabscheidung in der Badflüssigkeit auf die Probenlösungs- und Entgasungsvorgänge entfällt. 2. Verluste an Analysengas durch Getterung an verdampftem Badmetall werden vermieden. 3. Sowohl die Möglichkeit mehrfacher Benutzung der Graphittiegel als auch der Verzicht auf Kapsel- und Badmaterialien wirkt sich bei Serienuntersuchungen kostensparend aus.

Die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode ist nicht nur auf die Sauerstoffanalyse in Uranverbindungen beschränkt. Alle Elemente, deren Oxide mit Kohlenstoff im Stickstoffstrom unter Bildung beständiger Nitride bzw. Carbonitride und CO reagieren, lassen sich auf diese Weise analysieren.

### Literatur

- [1] CHUBB, W., and R. F. DICKERSON: *Ceram. Bull.* **41**, 564 (1962). — [2] COLOMBO, A.: *EUR* 204 i (1963). — [3] EMRICK, E. R., R. J. JAWOROWSKI, and J. R. POTTS: *PWAC-367* (1962). — [4] HENNEY, J., D. T. LIVEY, and N. A. HILL: *AERE-R* 4176 (1963). — [5] IMOTO, S., T. SANO, Y. TAKADA, K. YAMAMOTO, K. WANATABE, T. ISODA, and H. UCHIKOSHI: *Carbides in Nuclear Energy*, Vol. 1, p. 7. London: MacMillan & Co. Ltd. 1964. — [6] IMOTO, S., and H. J. STÖCKER: *IAEA-Conference on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials*, Wien (22.–27. 7. 1965) Paper SM-66/14. — [7] KIEFFER, R., u. F. BENESOVSKY: *Hartstoffe*. Wien: Springer 1963. — [8] KUBASCHEWSKI, O., u. E. L. L. EVANS: *Metallurgische Thermochemie*. Berlin: VEB-Verlag Technik 1959. — [9] LEITNAKER, J. M., and W. G. WITTEMAN: *J. Chem. Phys.* **6**, 1445 (1962). — [10] NICKEL, H., J. ROTTMANN, H. J. STÖCKER u. A. KÖSTER-PFLUGMACHER: *diese Z.* **209**, 226 (1965). — [11] RAND, M. H., and O. KUBASCHEWSKI: *AERE-R* 3487 (1960). — [12] SLOMAN, H. A., C. A. HARVEY, and O. KUBASCHEWSKI: *J. Inst. Metals* **80**, 391 (1951/52). — [13] SMITH, M. E., J. M. HANSEL, R. B. JOHNSON, and G. R. WATERBURY: *Anal. Chem.* **35**, 1502 (1963); vgl. *diese Z.* **211**, 395 (1965). — [14] STÖCKER, H. J., H. NICKEL, S. IMOTO, u. A. NAOUMIDIS: *Ber. Deut. Keram. Ges.* **43**, 130 (1966). — [15] TAYLOR, B. L., G. W. C. MILNER, F. T. BIRKS, and H. A. PRIOR: *Carbides in Nuclear Energy*, Vol. 1, p. 457. London: MacMillan & Co. Ltd. 1964. — [16] TAYLOR, B. L., and H. A. PRIOR: *AERE-R* 4216 (1963).

Dr. H. NICKEL, Kernforschungsanlage Jülich  
Arbeitsgruppe: Institut für Reaktorwerkstoffe  
517 Jülich, Kernforschungsgelände